

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-258796

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

H01L 21/027

(21)Application number : 10-059547

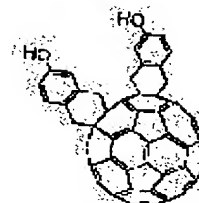
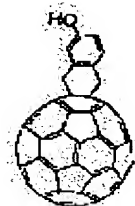
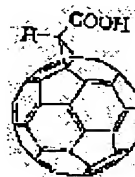
(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 11.03.1998

(72)Inventor : TADA TETSUYA  
KANAYAMA TOSHIHIKO**(54) ELECTRON BEAM RESIST AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN AND FINE PATTERN****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electron beam resist resistant to dry etching and high in resolution and sensitivity and applicable by spin coating by using a C60 fullerene derivative having a specified structural formula.

**SOLUTION:** This C60 fullerene derivative to be used among the fullerene derivatives is represented by one of formulae I-III and the like and a thin film made of this fullerene derivative is exposed to electron beams. When irradiation with electron beams exceeds a prescribed limit of 10-3 C/cm2, the solubility of the derivative in a developing solution abruptly drops at the time of development, thus permitting the resist pattern to be formed advantageously. The thin film using this fullerene derivative exhibits high sensitivity as described above.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3026188

[Date of registration] 28.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-258796

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/038

5 0 1

G 0 3 F 7/038

5 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-59547

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月11日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(72) 発明者 多田 哲也

茨城県つくば市東 1 - 1 - 4 工業技術院

産業技術融合領域研究所内

(72) 発明者 金山 敏彦

茨城県つくば市東 1 - 1 - 4 工業技術院

産業技術融合領域研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院産業技術融合領域研究所長

(54) 【発明の名称】 電子線レジスト、レジストパターンの形成方法及び微細パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】ドライエッチ耐性があり、分解能及び感度が高く、且つスピン・コートにより塗布することが可能な電\*

\* 子線レジスト、それを用いたレジストパターンの形成方法、及び微細パターンの形成方法の提供

【構成】一般式 (1)

【化 1】 A - (B) n

(式中、Aはフラーレンを、Bは鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基の縮合環からなる多環式炭化水素化合物基であり、基の一部が酸素を含む置換基により置換

(1)

されている基を表わす。nは1から5の整数を表す。) で表されるフラーレン誘導体からなることを特徴とする電子線レジスト、それを用いたレジストパターンの形成方法及び微細パターンの形成方法

【特許請求の範囲】

\* \* 【請求項 1】 一般式 (1)

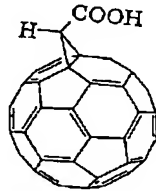
【化 1】  $A-(B)_n$ 

(式中、Aはフラレーンを、Bは鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基の縮合環からなる多環式炭化水素化合物基であり、基の一部が酸素を含む置換基により置換されている基を表す。nは1から5の整数を表す。)で表されるフラレーン誘導体からなることを特徴とする電子線レジスト。

【請求項 2】 請求項 1 の一般式の構造式で、フラレーンがC<sub>60</sub>であるフラレーン誘導体であることを特徴とする電子線レジスト。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 のフラレーン誘導体が、下記の構造式のフラレーン誘導体の中から選ばれたいずれかであることを特徴とする電子線レジスト。

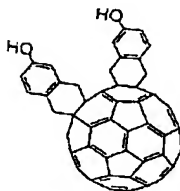
【化 2】



【化 3】



【化 4】



【請求項 4】 基板の上に、請求項 1 乃至 3 の何れか記載のフラレーン誘導体からなる膜を形成し、電子線を照射することを特徴とするマスクパターンを形成する方法。

【請求項 5】  $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  以上の電子線を照射することを特徴とする請求項 4 のマスクパターンを形成する方法。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 記載のマスクパターンとしてエッチング処理し、微細パターンを得ることを特徴とする微細パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、電子線を用いたリソグラフィのための電子線レジスト、それを用いたレ

(1)

ジストパターンの形成方法、及び微細パターンの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 基板であるウエーファーにレジストと呼ばれる感光材を薄く均一に塗布し、パターンを介して光を照射して、感光材を焼き付けることにより転写を行

い、レジストパターンが作られる。高精度の加工が要求される場合には、電子線等が用いられる。この電子線レジストとしては、メタクリル系、ポリスチレン系、或いは、ノボラック系などの有機高分子系のレジストが使用されている。しかし、例えばポリスチレン系ネガ型有機高分子電子線レジストは、露光に際し、電子線照射により高分子の架橋・重合がおこさせ、現像液に不溶なものとするものであるために、高分子の分子サイズより小さいパターンの形成をすることができない。又、アルカリ性溶液に対する溶解度の変化を用いるノボラック系レジストでも、溶解が分子単位で起こるために、高分子の分子サイズより小さいパターンの形成を行うことができない。これは、高分子レジストの分子サイズは通常数nm以上あるため、分解能も数10nm以上のものとならざるをえないためである。ところで、メタクリル系ポジ型有機高分子レジストを用いる場合には、電子線により主鎖切断を行うことを利用するので、解像度は必ずしも分子サイズで規定されないものとなるために、たとえ、それが10nm程度の分解能が要求される場合でも、マスクパターンが実現されている。しかしなが

ら、このような物質により得られるレジストパターンは、ドライエッチ耐性が乏しいために、パターン描画をしたものを、そのままマスクとして微細パターンを形成しようとする、劣化されてしまうので、結果として、10nm程度のものは得ることができない。また、最近広く使われるようになってきた化学増幅型有機レジストでは、感光機構に反応種の拡散現象を使っているため、10nmオーダーの分解能を達成することはできない。このようなことがらを背景として、ナノメートルオーダーの微細加工を行うために、より高解像度の新規なレジストの開発が望まれている。本来、高解像度のレジストは、分子サイズがナノメートルオーダーの物質であり、且つ電子線に感光する性質を有していることが必要であり、ドライエッチ耐性に優れたものでなければならない。そして、この点から研究が進められ、このような特性を有する具体的な高解像度のレジストとして、分子サイズが1nm以下のC<sub>60</sub>等のフラレーンを用いるものが発明された。確かに、このフラレーンに電子線が照射されると、有機溶媒に不溶になるため、高解像度電子線レジストとして用いることが可能となる。しかしなが

ら、このフラレーンは感度が $10^{-3} \text{ C/cm}^2$ と低く、

40

描画時間に時間がかかる等の問題点があった。また、レジスト膜を作製する際にも、 $C_{60}$ の溶液は、粘度が低く、スピンコートのような方法で塗布することにより良質のレジスト膜を形成することが困難であるために、真空蒸着等の煩雑な手段を用いて薄膜を堆積しなければならなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ドライエッチ耐性があり、分解能及び感度が高く、且つスピンコートにより塗布することが可能な電子線レジスト、\*10

【化1】  $A-(B)_n$

(式中、Aはフラレンを、Bは鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基の縮合環からなる多環式炭化水素化合物基であり、基の一部が酸素を含む置換基により置換されている基を表わす。nは1から5の整数を表す。)で表されるフラレン誘導体からなることを特徴とする※

【化1】  $A-(B)_n$

(式中、Aはフラレンを、Bは鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基の縮合環からなる多環式炭化水素化合物基であり、基の一部が酸素を含む置換基により置換されている基を表わす。nは1から5の整数を表す。)で表されるフラレン誘導体である。この誘導体は、フラレンの一部に、鎖式炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基の縮合環からなる多環式炭化水素化合物基が付加している構造である。この脂環式炭素水素基としては、3員環、4員環、5員環、6員環の脂環式炭化水素基である。これらの炭化水素基の一部は酸素を含む置換基により置換されている。酸素を含む基には、OH基(アルコール性又はフェノール性)、エーテル基(OR基、Rは炭素数1~5のアルキル基)、COOH基、エステル基(COOR基、Rは炭素数1~5のアルキル基)、アルデヒド基又はケト基等を挙げることができる。これらの基のアルキル基の水素原子がアルキル基及びハロゲン原子など一部置換されていてもよい。そして、フラレンを構成する部分は、 $C_{60}$ 又は $C_{70}$ などである。これらの中で、 $C_{60}$ は、フラレンの中でもサイズがもっとも小さいものであるので、 $C_{60}$ を化学修飾した誘導体は分子サイズが小さいので、好適である。具体的な化合物を構造式で示すと、次の通りである。

【化2】

\*それを用いたレジストパターン形成方法、及び微細パターンの形成方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題について鋭意研究の結果、フラレンが特定の置換基により置換されている基が付加している、フラレン誘導体から成る電子線レジストは、ドライエッチ耐性があり、分解能及び感度が高いことを見だし、本発明を完成させた。すなわち、本発明によれば、一般式(1)

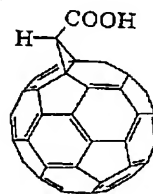
(1)

※電子線レジスト、それを用いたレジストパターン形成方法及び微細パターンの形成方法が提供される。

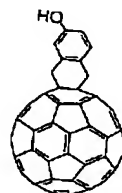
【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる電子線レジストは、一般式(1)

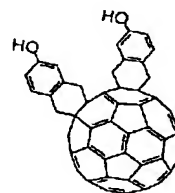
(1)



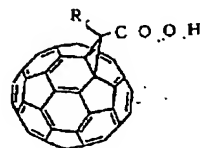
【化3】



【化4】

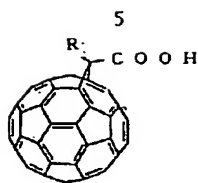


【化5】



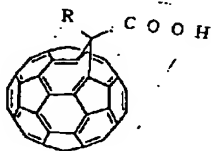
式中、Rは水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。

50 【化6】



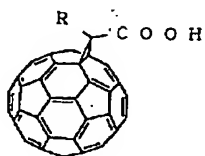
式中、Rは水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。

【化7】



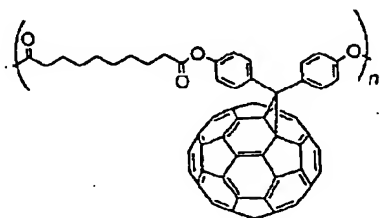
式中、Rは水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。

【化8】



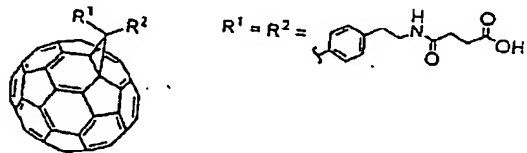
式中、Rは水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。

【化9】

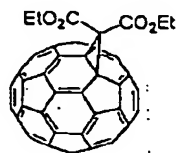


式中、nは高分子量であることを示す。

【化10】



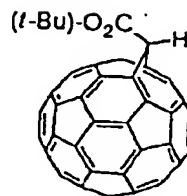
【化11】



式中、Etはエチル基を表す。

6

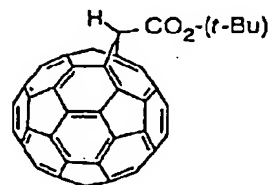
【化12】



式中、Buはブチル基を表す。

【化13】

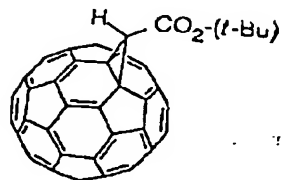
10



式中、Buはブチル基を表す。

【化14】

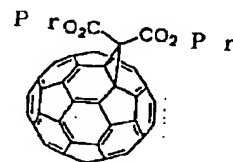
20



式中、Buはブチル基を表す。

【化15】

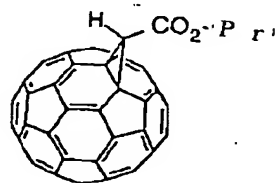
30



式中、Prはプロピル基を表す。

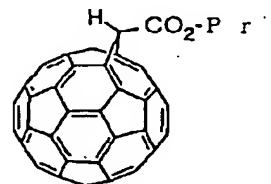
【化16】

40



式中、Prはプロピル基を表す。

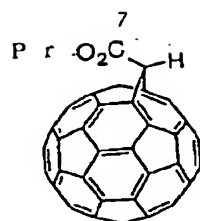
【化17】



式中、Prはプロピル基を表す。

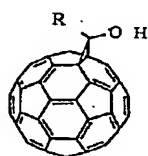
【化18】

50



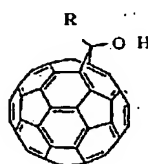
式中、Prはプロピル基を表す。

【化19】



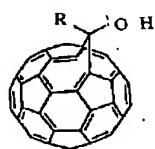
式中、Rは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。

【化20】



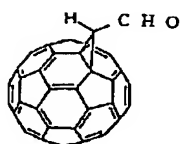
式中、Rは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。

【化21】

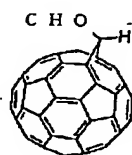


式中、Rは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。

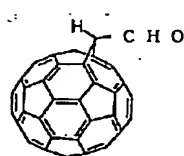
【化22】



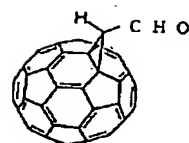
【化23】



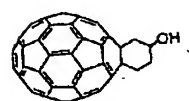
【化24】



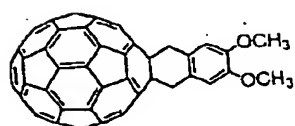
【化25】



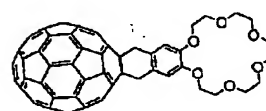
【化26】



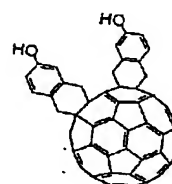
【化27】



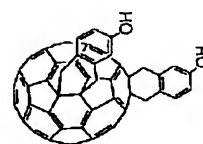
【化28】



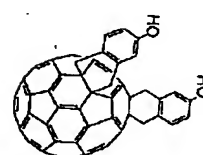
【化29】



【化30】



【化31】



【0006】本発明に用いられるフラーレン誘導体は、フラーレンに対して付加反応を行うことなどにより製造される（SCIENCE VOL. 271, 19 JANUARY 1996 p. 317～323）。これらの製法により得られたフラーレンの構造の確認は、NMRスペクトル又はラマン散乱又は赤外線吸収スペクトルを調べることにより行うことができる。

【0007】本発明のフラーレン誘導体は、基板上にコーティングするために、溶剤に溶解させて用いる。溶剤としては、極性のない一般に用いられる溶剤が用いられる。具体的には、クロロホルム、エーテル、4塩化炭素、ベンゼン、モノクロロベンゼン等をあげることができる。溶剤の使用量は、フラーレン誘導体を十分に溶解できる量であり、コーティングに適した粘度とすることが必要である。使用量は、一般にフラーレン誘導体1mgに対して $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ ml}$ の範囲で用いられる。10mlを越えて用いることは、溶液が希薄になりすぎるので、好ましくない。また、 $1 \times 10^{-2} \text{ ml}$ より少ないと、溶液にフラーレン誘導体を完全に溶解させることが困難であり、また粘度も高くなりすぎるので、コーティング操作を適切に行うことができないので、好ましくない。

【0008】コーティングによるレジスト膜の形成方法としては、ラングミュアプロジェクト法を初めとして従来用いられるてきた各種の塗布方法が可能である。本発明のフラーレン誘導体は前記の溶剤に溶解させたときに粘度が低い状態で操作できるので、スピンコート法も有利に用いることができる。このスピンコート法を用いることにより、均一な膜を簡単な操作で生成することができる。また、フラーレン誘導体溶液を基板に成膜する事により得られる薄膜は、基板への密着性や薄膜の機械的強度も、単にフラーレンの溶液を用いた場合と比較して大きい数値のものが得られるので、本発明のフラーレン誘導体はレジストとして好ましいものである。

【0009】このようにして形成したフラーレン誘導体からなる薄膜に、電子線を照射する。電子線の照射条件は、以下の通りである。電子線としては、5～100kVのものが用いられる。通常、20kV程度のものが用いられる。この電子線照射量は、 $1 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ C/cm}^2$ 程度の範囲である。照射は真空中で行う。電子線照射量が一定限度を越えると、フラーレン誘導体の電子照射後の現像時の現像液に浸漬したときに、現像剤に対する溶解度が急激に低下するので、レジストパターンの形成を有利に行うことができる。これは $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 以上の照射を行う場合であり、この照射量を越えると現像剤に対する溶解度が急激に減少することが分かった。このことは、本発明のフラーレン誘導体を用いた薄膜は、高感度であることを示している。フラーレン誘導体のパターンの形成には、基板上に形成されたフラーレン誘導体薄膜に予め形成されたパターン形状に従って前記の所定量以上の電子線を照射するか、あるいは適当なマスクを通して前記の所定量以上の電子線を照射することにより行う。

【0010】次に、このようにして形成したレジストパターンを現像する。レジストの現像液としてはクロロホルム、トルエン、四塩化炭素等があるが、発明者らの研

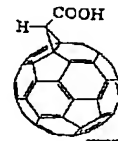
究によると、モノクロロベンゼンが、現像後の未露光部分の残滓が少なく好適であることが分かった。得られた像をリンスすることにより、清浄な像とする。リンスする液体には、イソプロピルアルコールなどが用いられる。このようにして、電子線照射部分が残し、基板上に上記フラーレン誘導体のレジストパターンを得ることができる。

【0011】これらのレジストパターンの薄膜は、電子線照射を受けた部分のスパッタ率が低く、さらに、塩素やフッ素を含むプラズマにも化学耐性も高い。それ故ドライエッチ速度が低く、これをマスクとして被加工材料を高精度にエッチング加工することできる。得られたフラーレン誘導体のレジストパターンをマスクとして、エッチング処理を行う際には、各種の方法が用いられるが、電子サイクロトロン共鳴プラズマエッチング(ERCエッチング)を用いて有利に行うことができる。エッチング処理は、真空中に、例えば $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 程度で、エッチングガスとして $\text{SF}_6$ を用い、 $\mu$ 波電力250W、基板印加高周波電力40Wの電力を使用して行うことができる。このようにして得られるシリコンパターンのエッチング耐性比は高いものであり、高アスペクト比のシリコンの柱を形成することができる。

【0012】

【実施例1】側鎖に酸素原子を含む下記の構造のフラーレン誘導体

【化2】



15mgを1mlのクロロホルムにとかし、シリコン基板上に1000rpmの回転速度で30秒間シリコン基板上にスピンコーティングすることにより塗布したところ、厚さ約100nmの膜が形成された。この膜に20keVの電子線を $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ C/cm}^2$ 照射し、モノクロロベンゼンに1分間浸漬し、現像後、イソプロピルアルコールで10秒リンスした。この結果、 $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 以上の電子線を照射すると、モノクロロベンゼンに急激に溶解しにくくなることがわかった。すなわち前記フラーレン誘導体は、 $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ の感度を持つ。これは、単なる $\text{C}_{60}$ の構造のものをを用いたレジストの感度の約5倍の感度である。

【0013】

【実施例2】スピンコーティングによりシリコン基板上に形成した、前記実施例1のフラーレン誘導体の75nm厚の膜に20kVの電子線を $100 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ の所定の領域に、 $5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 照射量で照射し、モノクロロベンゼンにより1分間現像を行った後、イソプロピルアルコールで10秒間リンスした。残った



レジスト膜のパターンをマスクとして、基板を電子サイクロトロン共鳴プラズマエッチング（ECRエッチング）装置でエッチングした。エッチング条件は、以下の通りである。エッチングガスは $\text{SF}_6$ 、圧力は $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、 $\mu$ 波電力は250W、基板印加高周波電力は40W、エッチング時間は10分間であった。シリコン基板はこのエッチングにより $1.5 \mu\text{m}$ 削られ、レジスト膜も完全に削り取られた。この時、マスクにより形成されたシリコンパターンの高さは、400nmで、この値から算出したシリコンに対する前記フラーレン誘導体のエッチングの耐性比は、5倍以上であることがわかった。比較のために、同じエッチング条件で、比較的ドライエッチ耐性が高いレジストとして知られるノボラック系レジストの1つであるSAL601（シブレイ社製）を300nmスピンコートにより塗布し、20keVの電子線 $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射したものを用意し、同様にエッチングを行った。SAL601のシリコンに対するエッチング耐性比は3であった。この両者の結果を比較することにより、前記フラーレン誘導体のレジストは従来のノボラック系の樹脂を用いる場合より、より高いドライエッチ耐性を持つことが分かった。そして、本発明のレジストを用いれば、高アスペクト比の微細パターンを作製することができることを示している。

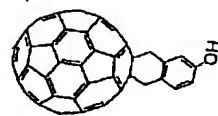
【0014】

【実施例3】実施例2と同様にシリコン基板上に前記実施例1で用いたフラーレン誘導体をスピンコートにより70nm塗布し、20keVの電子線でドット列を $1 \times 10^{-13} \text{ C/dot}$ の照射量で描画した。次に、モノクロロベンゼンで1分現像しイソプロピルアルコールで10秒間リンスしたところ、直径20nmのドットの列からなる像が得られた。次に、この試料をECRエッチング装置内の所定の場所に置き、現像されて得られたパターンをマスクとして、ドライエッチングを1分間行った。ドライエッチングの条件は以下の通りであった。試料温度は $-130^\circ\text{C}$ 、エッチングガスは $\text{SF}_6$ 、圧力は $2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、マイクロ波の波長は2.45GHz、使用電力は250W、試料に13.56MHzの高周波40Wを印加した。この結果、直径が20nm、高さが160nmという高アスペクト比のシリコンの柱が形成されていることを確認することができた。

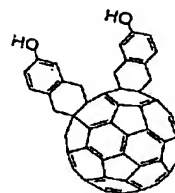
【0015】

【実施例4及び5】スピンコートによりシリコン基板上に作製した下記構造式のフラーレン誘導体

【化3】



【化4】

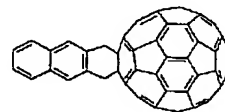


の厚さ80nmの薄膜に、それぞれ個別に20keVの電子線を $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ C}/\text{cm}^2$ の範囲の照射量で照射し、モノクロロベンゼンで1分間現像したところ、両者ともほぼ $3 \times 10^{-3} \text{ C}/\text{cm}^2$ から急激にモノクロロベンゼンに対する溶解度が低下することを確認した。これは、前記フラーレン誘導体が、C<sub>60</sub>の3倍の感度を持っていることを示している。

【0016】

【比較例1】次の構造式で示される酸素原子を含まない側鎖を持つフラーレン誘導体

【化32】



を、フッ酸で洗浄したシリコン基板上に真空蒸着により80nm堆積した。この膜に20keVの電子線を $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ C}/\text{cm}^2$ 照射し、モノクロロベンゼンに1分間浸漬し、現像した後、イソプロピルアルコールで10秒間リンスした。比較のため、同様にして堆積した600nm厚のC<sub>60</sub>薄膜にも同様の処理を行った。両者とも $1 \times 10^{-2} \text{ C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射すると、モノクロロベンゼンに溶解しにくくなることが観測された。すなわち、レジストとしては、酸素原子を含む側鎖を持つ誘導体とは異なり、単なるC<sub>60</sub>レジストの感度とほぼ同じ感度であることがわかった。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、ドライエッチ耐性、分解能、感度が高く、スピンコートが可能な電子線レジストが得られ、それを用いてレジストパターン及び微細パターンを形成することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 3 月 5 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

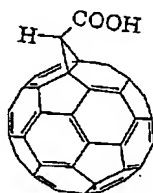
【書類名】明細書

【発明の名称】電子線レジスト、レジストパターンの形成方法及び微細パターンの形成方法

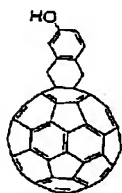
【特許請求の範囲】

【請求項 1】C<sub>60</sub> フラーレン誘導体が、下記の構造式のフラーレン誘導体の中から選ばれたいずれかによるもので構成されていることを特徴とする電子線レジスト。

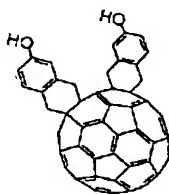
【化 1】



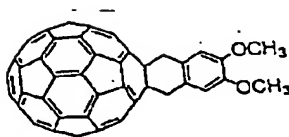
【化 2】



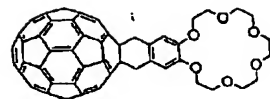
【化 3】



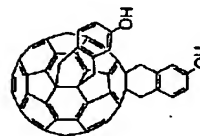
【化 4】



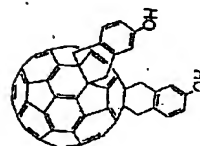
【化 5】



【化 6】



【化 7】



【請求項 2】基板の上に、請求項 1 記載のフラーレン誘導体からなる膜を形成し、電子線を照射することを特徴とするマスクパターンを形成する方法。

【請求項 3】 $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  以上の電子線を照射することを特徴とする請求項 2 のマスクパターンを形成する方法。

【請求項 4】請求項 2 又は 3 記載のマスクパターンとしてエッチング処理し、微細パターンを得ることを特徴とする微細パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電子線を用いたリソグラフィのための電子線レジスト、それを用いたレジストパターンの形成方法、及び微細パターンの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】基板であるウエーファにレジストと呼ばれる感光材を薄く均一に塗布し、パターンを介して光を照射して、感光材を焼き付けることにより転写を行い、レジストパターンが作られる。高精度の加工が要求される場合には、電子線等が用いられる。この電子線レジストとしては、メタクリル系、ポリスチレン系、或いは、ノボラック系などの有機高分子系のレジストが使用されている。しかし、例えばポリスチレン系ネガ型有機高分子電子線レジストは、露光に際し、電子線照射により高分子の架橋・重合がおこさせ、現像液に不溶なものとするものであるために、高分子の分子サイズより小さいパターンの形成をすることができない。又、アルカリ性溶液に対する溶解度の変化を用いるノボラック系レジストでも、溶解が分子単位で起こるために、高分子の分

子サイズより小さいパターンの形成を行うことができないができない。これは、高分子レジストの分子サイズは通常数nm以上あるため、分解能も数10nm以上のものとならざるをえないためである。ところで、メタクリル系ポジ型有機高分子レジストを用いる場合には、電子線により主鎖切断を行うことを利用するので、解像度は必ずしも分子サイズで規定されないものとなるために、たとえ、それが10nm程度の分解能が要求される場合でも、マスクパターンが実現されている。しかしながら、このような物質により得られるレジストパターンは、ドライエッチ耐性が乏しいために、パターン描画をしたものを、そのままマスクとして微細パターンを形成しようとする、劣化されてしまうので、結果として、10nm程度のものは得ることができない。また、最近広く使われるようになってきた化学増幅型有機レジストでは、感光機構に反応種の拡散現象を使っているため、10nmオーダーの分解能を達成することはできない。このようなことがらを背景として、ナノメートルオーダーの微細加工を行うために、より高解像度の新規なレジストの開発が望まれている。本来、高解像度のレジストは、分子サイズがナノメートルオーダーの物質であり、且つ電子線に感光する性質を有していることが必要であり、ドライエッチ耐性に優れたものでなければならない。そして、この点から研究が進められ、このような特性を有する具体的な高解像度のレジストとして、分子サイズが1nm以下のC<sub>60</sub>等のフラーレンを用いるものが発明された。確かに、このフラーレンに電子線が照射されると、有機溶媒に不溶になるため、高解像度電子線レジストとして用いることが可能となる。しかしながら、このフラーレンは感度が10<sup>-2</sup> C/cm<sup>2</sup>と低く、描画時間に時間がかかる等の問題点があった。また、レジスト膜を作製する際にも、C<sub>60</sub>の溶液は、粘度が低く、スピコートのような方法で塗布することにより良質のレジスト膜を形成することが困難であるために、真空蒸着等の煩雑な手段を用いて薄膜を堆積しなければならなかった。

【0003】

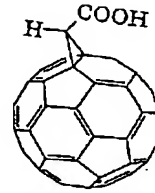
【発明が解決しようとしている課題】本発明の課題は、ドライエッチ耐性があり、分解能及び感度が高く、且つスピコートにより塗布することが可能な電子線レジスト、それを用いたレジストパターンの形成方法、及び微細パターンの形成方法を提供することである。

【0004】

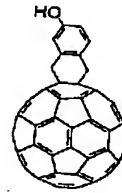
【課題を解決するための手段】前記課題について鋭意研究の結果、フラーレンが特定の置換基により置換されている基が付加している、フラーレン誘導体から成る電子線レジストは、ドライエッチ耐性があり、分解能及び感度が高いことを見だし、本発明を完成させた。すなわち、本発明によれば、下記構造式のC<sub>60</sub>フラーレン誘導体からなることを特徴とする電子線レジスト、それを

用いたレジストパターンの形成方法及び微細パターンの形成方法が提供される。

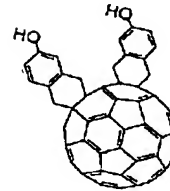
【化1】



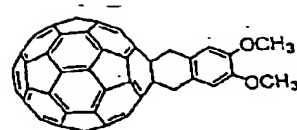
【化2】



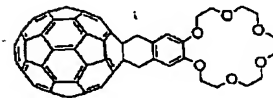
【化3】



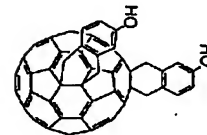
【化4】



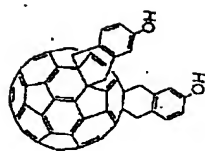
【化5】



【化6】



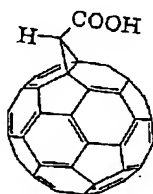
【化7】



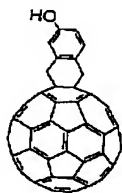
【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるC<sub>60</sub>。フラーレン誘導体は、下記の構造式のフラーレン誘導体の中から選ばれるものであり、電子線レジストはこのフラーレン構造体により構成される。構造式で示すと、次の通りである。

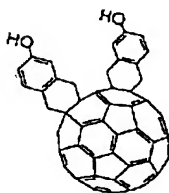
【化1】



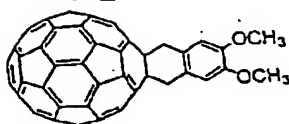
【化2】



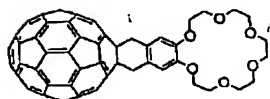
【化3】



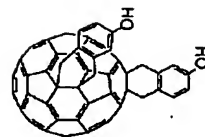
【化4】



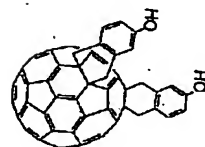
【化5】



【化6】



【化7】



【0006】本発明に用いられるフラーレン誘導体は、フラーレンに対して付加反応を行うことなどにより製造される（SCIENCE VOL. 271, 19 JANUARY 1996 p. 317~323）。これらの製法により得られたフラーレンの構造の確認は、NMRスペクトル又はラマン散乱又は赤外線吸収スペクトルを調べることにより行うことができる。

【0007】本発明のフラーレン誘導体は、基板上にコーティングするために、溶剤に溶解させて用いる。溶剤としては、極性のない一般に用いられる溶剤が用いられる。具体的には、クロロホルム、エーテル、4塩化炭素、ベンゼン、モノクロルベンゼン等をあげることができる。溶剤の使用量は、フラーレン誘導体を十分に溶解できる量であり、コーティングに適した粘度とすることが必要である。使用量は、一般にフラーレン誘導体1mgに対して $1 \times 10^{-2} \sim 10$ mlの範囲で用いられる。10mlを越えて用いることは、溶液が希薄になりすぎるので、好ましくない。また、 $1 \times 10^{-2}$ mlより少ないと、溶液にフラーレン誘導体を完全に溶解させることが困難であり、また粘度も高くなりすぎるので、コーティング操作を適切に行うことができないので、好ましくない。

【0008】コーティングによるレジスト膜の形成方法としては、ラングミュア-ブロッジェット法を初めとして従来用いられるてきた各種の塗布方法が可能である。本発明のフラーレン誘導体は前記の溶剤に溶解させたときに粘度が低い状態で操作できるので、スピンコート法も有利に用いることができる。このスピンコート法を用いることにより、均一な膜を簡単な操作で生成することができる。また、フラーレン誘導体溶液を基板に成膜する事によりにより得られる薄膜は、基板への密着性や薄膜の機械的強度も、単にフラーレンの溶液を用いた場合と比較して大きい数値のものが得られるので、本発明のフラーレン誘導体はレジストとして好ましいものである。

【0009】このようにして形成したフラーレン誘導体

からなる薄膜に、電子線を照射する。電子線の照射条件は、以下の通りである。電子線としては、5～100 kVのものが用いられる。通常、20 kV程度のものが用いられる。この電子線照射量は、 $1 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ C/cm}^2$  程度の範囲である。照射は真空下に行う。電子線照射量が一定限度を越えると、フラーレン誘導体の電子照射後の現像時の現像液に浸漬したときに、現像剤に対する溶解度が急激に低下するので、レジストパターンの形成を有利に行うことができる。これは  $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  以上の照射を行う場合であり、この照射量を越えると現像剤に対する溶解度が急激に減少することが分かった。このことは、本発明のフラーレン誘導体を用いた薄膜は、高感度であることを示している。フラーレン誘導体のパターンの形成には、基板上に形成されたフラーレン誘導体薄膜に予め形成されたパターン形状に従って前記の所定量以上の電子線を照射するか、あるいは適当なマスクを通して前記の所定量以上の電子線を照射することにより行う。

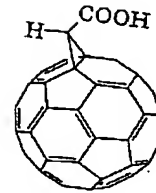
【0010】次に、このようにして形成したレジストパターンを現像する。レジストの現像液としてはクロロホルム、トルエン、四塩化炭素等があるが、発明者らの研究によると、モノクロロベンゼンが、現像後の未露光部分の残滓が少なく好適であることが分かった。得られた像をリンスすることにより、清浄な像とする。リンスする液体には、イソプロピルアルコールなどが用いられる。このようにして、電子線照射部分が残り、基板上に上記フラーレン誘導体のレジストパターンを得ることができる。

【0011】これらのレジストパターンの薄膜は、電子線照射を受けた部分のスパッタ率が低く、さらに、塩素やフッ素を含むプラズマにも化学耐性も高い。それ故ドライエッチ速度が低く、これをマスクとして被加工材料を高精度にエッチング加工することができる。得られたフラーレン誘導体のレジストパターンをマスクとして、エッチング処理を行う際には、各種の方法が用いられるが、電子サイクロトロン共鳴プラズマエッチング（ECREッチング）を用いて有利に行うことができる。エッチング処理は、真空下に、例えば  $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  程度で、エッチングガスとして  $\text{SF}_6$  を用い、 $\mu$ 波電力250W、基板印加高周波電力40Wの電力を使用して行うことができる。このようにして得られるシリコンパターンのエッチング耐性比は高いものであり、高アスペクト比のシリコンの柱を形成することができる。

【0012】

【実施例】実施例1

側鎖に酸素原子を含む下記の構造のフラーレン誘導体【化1】



15 mgを1 mlのクロロホルムにとかし、シリコン基板上に1000 rpmの回転速度で30秒間シリコン基板上にスピンコーティングすることにより塗布したところ、厚さ約100 nmの膜が形成された。この膜に20 keVの電子線を  $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ C/cm}^2$  照射し、モノクロロベンゼンに1分間浸漬し、現像後、イソプロピルアルコールで10秒リンスした。この結果、 $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  以上の電子線を照射すると、モノクロロベンゼンに急激に溶解しにくくなることがわかった。すなわち前記フラーレン誘導体は、 $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  の感度を持つ。これは、単なるC<sub>60</sub>の構造のものを 用いたレジストの感度の約5倍の感度である。

【0013】実施例2

スピンコーティングによりシリコン基板上に形成した、前記実施例1のフラーレン誘導体の75 nm厚の膜に20 kVの電子線を  $100 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$  の所定の領域に、 $5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  照射量で照射し、モノクロロベンゼンにより1分間現像を行った後、イソプロピルアルコールで10秒間リンスした。残ったレジスト膜のパターンをマスクとして、基板を電子サイクロトロン共鳴プラズマエッチング（ECREッチング）装置でエッチングした。エッチング条件は、以下の通りである。エッチングガスは  $\text{SF}_6$ 、圧力は  $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、 $\mu$ 波電力は250W、基板印加高周波電力は40W、エッチング時間は10分間であった。シリコン基板はこのエッチングにより1.5  $\mu\text{m}$ 削られ、レジスト膜も完全に削り取られた。この時、マスクにより形成されたシリコンパターンの高さは、400 nmで、この値から算出したシリコンに対する前記フラーレン誘導体のエッチングの耐性比は、5倍以上であることがわかった。比較のために、同じエッチング条件で、比較的ドライエッチ耐性が高いレジストとして知られるノボラック系レジストの1つであるSAL601（シブレイ社製）を300 nmスピンコートにより塗布し、20 keVの電子線  $25 \mu\text{C/cm}^2$  照射したものを用意し、同様にエッチングを行った。SAL601のシリコンに対するエッチング耐性比は3であった。この両者の結果を比較することにより、前記フラーレン誘導体のレジストは従来のノボラック系の樹脂を用いる場合より、より高いドライエッチ耐性を持つことが分かった。そして、本発明のレジストを用いれば、高アスペクト比の微細パターンを作製することができることを示している。

【0014】実施例3

実施例2と同様にシリコン基板上に前記実施例1で用いたフラーレン誘導体をスピンコートにより70nm塗布し、20keVの電子線でドット列を $1 \times 10^{-13}$  C/dotの照射量で描画した。次に、モノクロロベンゼンで1分現像しイソプロピルアルコールで10秒間リンスしたところ、直径20nmのドットの列からなる像が得られた。次に、この試料をECREッチング装置内の所定の場所に置き、現像されて得られたパターンをマスクとして、ドライエッチングを1分間行った。ドライエッチングの条件は以下の通りであった。試料温度は-130℃、エッチングガスはSF<sub>6</sub>、圧力は $2 \times 10^{-4}$  Torr、マイクロ波の波長は2.45GHz、使用電力は250W、試料に13.56MHzの高周波40Wを印加した。この結果、直径が20nm、高さが160nmという高アスペクト比のシリコンの柱が形成されていることを確認することができた。

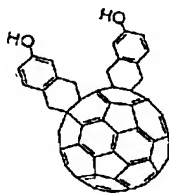
【0015】実施例4及び5

スピンコートによりシリコン基板上に作製した下記構造式のフラーレン誘導体

【化2】



【化3】

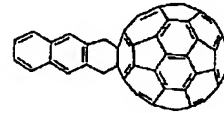


の厚さ80nmの薄膜に、それぞれ個別に20keVの電子線を $10^{-4} \sim 10^{-2}$  C/cm<sup>2</sup>の範囲の照射量で照射し、モノクロロベンゼンで1分間現像したところ、両者ともほぼ $3 \times 10^{-3}$  C/cm<sup>2</sup>から急激にモノクロロベンゼンに対する溶解度が低下することを確認した。これは、前記フラーレン誘導体が、C<sub>60</sub>の3倍の感度を持っていることを示している。

【0016】

【比較例1】次の構造式で示される酸素原子を含まない側鎖を持つフラーレン誘導体

【化8】



を、フッ酸で洗浄したシリコン基板上に真空蒸着により80nm堆積した。この膜に20keVの電子線を $10^{-4} \sim 10^{-1}$  C/cm<sup>2</sup>照射し、モノクロロベンゼンに1分間浸漬し、現像した後、イソプロピルアルコールで10秒間リンスした。比較のため、同様にして堆積した600nm厚のC<sub>60</sub>薄膜にも同様の処理を行った。両者とも $1 \times 10^{-2}$  C/cm<sup>2</sup>以上の電子線を照射すると、モノクロロベンゼンに溶解しにくくなることが観測された。すなわち、レジストとしては、酸素原子を含む側鎖を持つ誘導体とは異なり、単なるC<sub>60</sub>レジストの感度とほぼ同じ感度であることがわかった。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、ドライエッチ耐性、分解能、感度が高く、スピンコートが可能な電子線レジストが得られ、それを用いてレジストパターン及び微細パターンを形成することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**